

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-151714

(43)Date of publication of application : 16.06.1995

(51)Int.Cl. G01N 23/225  
G01N 1/00  
G01N 1/28

(21)Application number : 05-326206 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 30.11.1993 (72)Inventor : OISHI SHOJI

(54) MASS ANALYZING METHOD FOR SECONDARY ION AND CONTROLLING METHOD FOR STANDARD SPECIMEN USED FOR IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To accurately analyze even very small amount of non-uniform specimen by solving metals included in a solid specimen and dropping and drying the droplets of the solution on a conductive small plate for controlling the specimen for analyzing.

CONSTITUTION: Metal components in solid specimen such as collected dust are added to a water solution of such acid as sulfuric acid to be solved and the drops of the solution are dropped on a small carbon plate, for example, and dried to control a specimen for analyzing. By controlling a standard specimen likewise from acid solution including a reference metal such as iron and analyzing object metals and analyzing the standard specimen with the secondary ion mass analysis method SIMS, a measuring line for quantitative analysis is obtained. The measuring line is produced by correlating the relative concentration of the other metal components against the standard metal component and ionic strength ratio. By using this measuring line and performing the SIMS analysis for the controlled specimen for analysis, analyzed metal amount can be obtained. There is no trouble on measurement due to the electrification of the specimen during the analysis.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.11.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.1996

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2726816

[Date of registration] 05.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 08-17161

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 11.10.1996

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-151714

(43) 公開日 平成7年(1995)6月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 1 N 23/225				
1/00	1 0 1 B			
1/28				
			G 0 1 N 1/28	U
			審査請求 有	請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-326206

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成5年6月1日～  
6月2日 日本学術振興会主催の「マイクロビームアナ  
リシス第141委員会 第76回研究会」において文書をも  
って発表

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 大石 昭司

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院

資源環境技術総合研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院資源環境技術総合研究所長

(54) 【発明の名称】 二次イオン質量分析法及びそれに用いる標準試料の調製方法

(57) 【要約】

【目的】 SIMS分析法において、ダスト試料のよう  
な極微小量で不均一な試料であってもこれを精度よく分  
析でき、かつ分析に際しての試料の帯電による測定上の  
トラブルのない方法を提供する。

【構成】 金属含有固体試料を二次イオン質量分析法に  
より分析してその試料に含まれている金属成分を分析す  
る方法において、(1) 該試料に含まれる金属分を溶解  
化した後、該溶液の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥さ  
せて乾燥固形物を得ることからなる試料調製工程と、

(2) このようにして調製された試料を分析する試料分  
析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析  
法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属含有固体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 該試料に含まれる金属成分を溶媒化した後、該溶液の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させて乾燥固形物を得ることからなる試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法。

【請求項2】 金属含有液体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 該試料の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させて乾燥固形物を得ることからなる試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法。

【請求項3】 揮発性金属含有気体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 該試料を液体中に含有させた後、該溶液の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させて乾燥固形物を得ることからなる試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法。

【請求項4】 金属を所定濃度で含有する溶液の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させることにより乾燥固形物を得ることからなる二次イオン質量分析用標準試料の調製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、極微量試料の多元素定量分析が可能な二次イオン質量分析法及びそれに用いる標準試料の調製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 極微量試料を高感度で分析する方法として、二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry) (以下、SIMS分析法と言う)が広く行われている。この分析法は、金属分析や半導体分析等に適用されているが、マイクロビームを用いているため、ダスト試料等の不均一試料を分析する場合には、試料の不均一性が二次イオン強度の変動に直接影響するという問題を生じ、そのマイクロビームはイオンビームであるため、試料が絶縁性のものである場合には帯電して測定不能になる等の問題を生じた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、SIMS分析法において、ダスト試料のような極微量で不均一な試料であってもこれを精度よく分析でき、かつ分析に際しての試料の帯電による測定上のトラブルのない方法を提供するとともに、その分析に用いる標準試料の調製方

法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、金属含有固体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 該試料に含まれる金属成分を溶媒化した後、該溶液の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させて乾燥固形物を得ることからなる試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法が提供される。また、本発明によれば、金属含有液体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 該試料の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させて乾燥固形物を得ることからなる試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法が提供される。また、本発明によれば、揮発性金属含有気体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 該試料を液体中に含有させた後、該溶液の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させて乾燥固形物を得ることからなる試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法が提供される。さらに、本発明によれば、金属を所定濃度で含有する溶液の液滴を導電性小板上に滴下、乾燥させることにより乾燥固形物を得ることからなる二次イオン質量分析用標準試料の調製方法が提供される。

【0005】 本発明の方法は、(i) 試料調製工程と、(ii) SIMS分析工程を含むものである。本発明による試料調製工程は、分析用試料が固体の場合、先ず、その固体試料中の金属成分をいったん溶媒化した後、該溶液の液滴を導電性の板の上に滴下、乾燥させる方法からなる。固体試料中の金属成分を溶媒化させるには、その試料を金属を溶解し得る溶液、例えば、硫酸や塩酸等の酸の水溶液に加えて溶解させればよい。水溶液中の酸濃度は、通常、1～50重量%、好ましくは10～20重量%である。また、上記導電性の板としては、例えばカーボン、シリコン、銅、金、銀、タンゲステン等の導電性材料からなる板あるいは絶縁性表面に導電性膜を被覆した板を用いることができる。滴下する液滴の量は、0.0001ml(10nl)～1ml、好ましくは0.002ml～0.05mlである。導電性の板の上に滴下した液滴を乾燥させる温度は高温～150℃、好ましくは60～80℃である。

【0006】 また、分析用試料が液体の場合には、該液体試料を直接、導電性小板上に滴下、乾燥させればよい。さらに、分析用試料が揮発性金属含有気体の場合に

は、液体中に金属分を吸収させた後、該溶液を導電性小板上に滴下、乾燥させればよい。この場合、金属分を吸収させる液体としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等が好適である。

【0007】本発明において、前記のようにして分析用試料を調製する場合、前もって、導電性小板上にアルコールを滴下、乾燥させ、導電性小板表面を親水性に変えて液滴乾燥物を均一に固形化することが望ましい。

【0008】SIMS分析法は、相対濃度分析法であるために、定置分析用の標準試料が必要とされる。本発明で用いる標準試料は、あらかじめ、所定金属濃度の標準溶液を作り、この溶液を用いて、前記と同様にして、液滴を導電性の板の上に滴下、乾燥させることによって得ることができる。このようにして得た標準試料をSIMS分析することによって、定置分析用の検査線を得ることができる。この場合、検査線は、基準金属成分に対する他の金属成分の相対濃度と、基準金属成分のイオン強度に対する他の金属成分のイオン強度との比（イオン強度比）とを関係づけることによって作成される。標準試料中の基準金属成分としては、任意の金属成分を採用することができるが、分析試料中に鉄成分が含まれる場合には、この鉄成分を基準成分として使用するのが好ましい。また、標準試料を調製する場合に、その標準試料には含まれない他の基準物質を含有させ、この基準物質に対するイオン強度比を求め、これを検査線とすることができる。この場合には、分析試料に対しても、同様にその基準物質をあらかじめ添加して、分析する。本発明においては、試料中の基準物質の量を他の分析法によりあ

\*あらかじめ定置分析しておくことにより、前記のようにして作られた検査線を用いて分析金属量を容易に得ることができる。

【0009】本発明で分析対象となる金属は、基本的には全金属元素であるが、一般的には、Fe、Mn、Ti、V、Cr、Cu、Ni、Al、Pb、Mg、Sn、Ga、Ta、Zr、希土類金属等である。

【0010】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0011】実施例1

(1) 標準試料の調製

金属鉄に塩酸を加熱溶解して鉄を1wt%含む酸性水溶液を作る。この溶液10mlに分析対象金属を任意の濃度となる量、添加溶解させた後、カーボン小板上に0.002ml(2μl)滴下する。次に、滴下した液滴を乾燥器を用いて60℃で乾燥させ、乾燥固形物を得、これを標準試料とした。なお、カーボン小板上には前もってアルコールを滴下、乾燥させる前処理を行った。

【0012】(2) 検査線の作成

前記で得た標準試料をSIMSで質量分析して、検査線を作成した。図1に分析対象金属としてTiを用いた場合の検査線を示し、図2に分析対象金属としてバナジウムを用いた場合の検査線を示す。これらの検査線はいずれもFeを基準物質として作成されたものである。また、前記分析における繰り返し精度は以下のようにTiで1.2%、Vで1.5%以内と良好なものであった。

【表1】

鉄に対する濃度 (μg/g)	標準偏差パーセント	
	Ti (wt%)	V (wt%)
1000	2.1	1.8
3000	0.85	0.86
10000	1.2	0.61

なお、検出限界はS/N比（シグナル／ノイズ比）=2とした場合に、Feに対する濃度としてTiで0.4ppm、Vで0.9ppm、溶液換算ではTiで4ppb、Vで9ppbと高感度で分析できることが判った。

【0013】(3) ダスト試料の分析

製鉄所焼結炉集塵ダストについて本発明法で分析したところ、以下のようにICP発光分光分析法の分析値と良く一致することが判った。

【表2】

元素名	ICP発光分析	SIMS分析値
Fe	42%	(42)%
Mn	0.59%	0.64%
Ti	0.54%	0.52%
V	420ppm	510ppm
Cr	50ppm	60ppm

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、金属を含む試料がダスト試料のような不均一なものであっても、これに含まれる金属分を溶液化し、均一化した後、導電性小板上に滴下、乾燥させることにより再固形化しているため、高精度の分析値が得られる。また、本発明では分析試料を導電性小板上にて乾燥させるため、SIMS分析に際して 20 従来起きていた試料の帯電トラブルの問題が生じない。さらに、本発明は、固定試料だけでなく、液体試料、揮\*

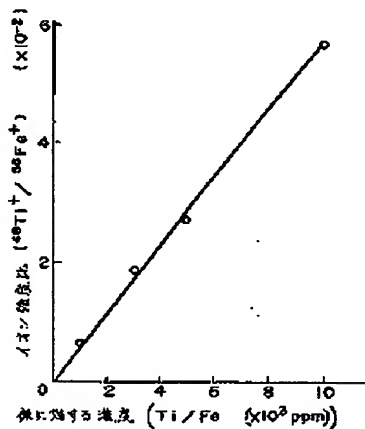
\* 発性金属含有試料の分析にも適用でき、さらに $\mu$ l以下の微小量試料に対しても高感度な多元素分析を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

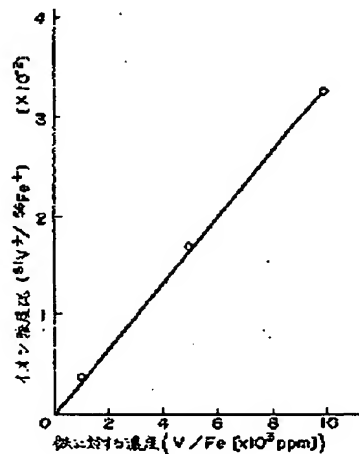
【図1】Feを基準物質とするTiの検量線を示すグラフである。

【図2】Feを基準物質とするVの検量線を示すグラフである。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成6年1月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、極微量試料の多元素定量分析が可能な二次イオン質量分析法及びそれに用いる標準試料の調製方法に関するものである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、SIMS分析法において、ダスト試料のような極微量で不均一な試料であってもこれを精度よく分析でき、かつ分析に際しての試料の帯電による測定上のトラブルのない方法を提供するとともに、その分析に用いる標準試料の調製方法を提供することをその課題とする。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】SIMS分析法は、相対濃度分析法であるために、定量分析用の標準試料が必要とされる。本発明で用いる標準試料は、あらかじめ、所定金属濃度の標準溶液を作り、この溶液を用いて、前記と同様に、液滴を導電性の板の上に滴下し乾燥させることによって得ることができる。このようにして得た標準試料をSIMS分析することによって、定量分析用の検量線を得ることができる。この場合、検量線は、基準金属成分に対する他の金属成分の相対濃度と、基準金属成分のイオン強度に対する他の金属成分のイオン強度との比（イオン強度比）とを関係づけることによって作成される。標準試料\*

\* 料中の基準金属成分としては、任意の金属成分を採用することができるが、分析試料中に鉄成分が含まれる場合には、この鉄成分を基準成分として使用するのが好ましい。また、標準試料を調製する場合に、その標準試料には含まれない他の基準物質を含有させ、この基準物質に対するイオン強度比を求め、これを検量線とすることができる。この場合には、分析試料に対しても、同様にその基準物質をあらかじめ添加して、分析する。本発明においては、試料中の基準物質の量を他の分析法によりあらかじめ定量化しておくことにより、前記のようにして作られた検量線を用いて分析金属量を容易に得ることができる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(2) 検量線の作成

前記で得た標準試料をSIMSで質量分析して、検量線を作成した。図1に分析対象金属としてTiを用いた場合の検量線を示し、図2に分析対象金属としてバナジウムを用いた場合の検量線を示す。これらの検量線はいずれもFeを基準物質として作成されたものである。また、前記分析における繰り返し精度は以下のようにして1.2%、Vで1.5%以内と良好なものであった。

【表1】

鉄に対する濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	標準偏差パーセント	
	Ti (wt%)	V (wt%)
1000	2.1	1.8
3000	0.85	0.86
10000	1.2	0.61

なお、検出限界はS/N比（シグナル／ノイズ比）=2とした場合に、Feに対する濃度としてTiで0.4 ppm、Vで0.9 ppm、溶液2  $\mu\text{L}$  中ではTiで8 p

g、Vで1.8 pg（ピコグラム=10<sup>-12</sup> g）の検出ができ、高感度で分析できることが判った。